

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-019473

(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/033
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/031
H01L 21/027
H05K 3/28

(21)Application number : 03-263818

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.1991

(72)Inventor : KUSHI KENJI
INUKAI KENICHI

(30)Priority

Priority number : 02272414 Priority date : 12.10.1990 Priority country : JP

(54) CROSSLINKED CURING RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the crosslinked curing resin for a solder resist which can be developed by an alkaline developer and is excellent in various kinds of the performance of a cured film by using a specific photosensitive resin compsn. and further, curing the resin to $\geq 5H$ pencil hardness in the stage after the final curing.

CONSTITUTION: The photosensitive resin consisting of (a) 40 to 70 pts.wt. copolymer of 15 to 30wt.% carboxylic acid type monomer, 2 to 25wt.% styrene type monomer expressed by formula I, 10 to 40% acrylate type monomer, and 30 to 65wt.% methacrylate type monomer, (b) 25 to 60 pts.wt. crosslinkable monomer mixture contg. 20 to 80wt.% compd. expressed by formula II and having ≥ 1.3 pieces in average of ethylenic unsatd. groups in one molecule and (c) 0.01 to 10 pts.wt. photopolymn. initiator is cured to $\geq 5H$ pencil hardness. In the formula, R1 denotes hydrogen, an alkyl group having 1 to 6 pieces of carbon atoms; R2 denotes hydrogen or methyl group; R3 denotes an alkyl group having 1 to 8 pieces of carbon atoms.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 ☒

特開平5-19473

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/033	9019-2H		
	7/027	5 0 2	9019-2H	
		5 0 3	9019-2H	
	7/031	9019-2H		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-263818

(22)出願日 平成3年(1991)10月11日

(31)優先権主張番号 特願平2-272414

(32)優先日 平2(1990)10月12日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 串 憲治

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 犬飼 健一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 架橋硬化樹脂

(57)【要約】

【目的】 アルカリ現像液で現像可能で、かつ硬化被膜の各種性能が優れたソルダーレジスト用の架橋硬化樹脂を提供する。

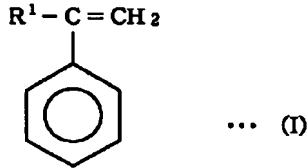
【構成】 (a) カルボン酸型単量体15~30重量%、スチレン型単量体2~25重量%、アクリレート型単量体10~40重量%およびメタクリレート型単量体30~65重量%の共重合体40~70重量部、(b) N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドを含む架橋性単量体混合物25~60重量部、および(c) 光重合開始剤0.01~10重量部からなる感光性樹脂を鉛筆硬度5H以上に硬化させた架橋硬化樹脂。

1

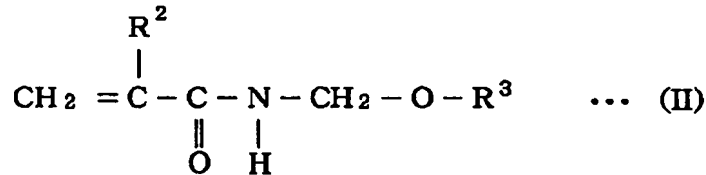
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 3～15個の炭素原子を有するα、β-不飽和カルボキシル基含有単量体の1種以上の化合物から成る第1重合性物質15～30重量%、
一般式(I)

【化1】



(式中、R¹は水素、1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表わす)で示される化合物およびその環置換誘



(式中、R²は水素またはメチル基、R³は1～8個の炭素原子を有するアルキル基を表わす)および(c)光重合開始剤0.01～10重量部、を主成分としてなり、(a)～(c)成分の合計量が100重量部となるように配合されてなる感光性樹脂組成物を硬化して得られる鉛筆硬度が5H以上の架橋硬化樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、配線パターンを形成したプリント配線板上に用いられるソルダーレジスト用の架橋硬化樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷配線板製造業界において印刷配線板の永久保護被膜として、ソルダーレジスト(半田マスク)が広く用いられている。ソルダーレジストは、半田付け時の半田ブリッジの防止および使用時の導体部の腐食防止と電気絶縁性の保持等を目的として使用されるものである。この使用目的からも明白なように、ソルダーレジストは過酷な条件下で使用されるため、下記のような厳しい条件下での性能が要求される。

【0003】(イ)半田浸漬時(240～280℃)における密着性の保持、(ロ)永久的な密着性の保持、

(ハ)溶剤、薬品等に対する優れた耐性、(ニ)高湿度条件下での高い電気絶縁性の保持、これらの要求を満たすため、従来より熱硬化性インクあるいは光硬化性インクをスクリーン印刷することによりソルダーレジストを形成する方法が広く用いられてきた。しかしながら、近年印刷配線の高密度化の進行に伴ない、スクリーン印刷方式によるソルダーレジストの形成では、精度および厚みの問題から対応しきれなくなってきた。

2

導体より成る群から選ばれる1種以上の化合物から成る第2重合性物質2～25重量%、

アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートより成る群から選ばれる1種以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%、およびアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種以上の化合物から成る第4重合性物質30～65重量%、を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40～70重量部、(b)一般式(II)で示される化合物を20～80重量%含有し、かつ平均して一分子中に1.3個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体混合物25～60重量部、

【化2】

【0004】すなわち、スクリーン印刷法では、スクリーンメッシュの伸びに伴ない位置ずれ、インクの「にじみ」や「かすれ」の問題で精度の向上に限界があり、他方無理に精度を上げようとすると膜厚が薄くなってしまふといった矛盾が内在しており、スクリーン印刷法では厚膜でかつ精度の高いものは得られなかった。

【0005】このため、近年スクリーン印刷法に代り、フォトレジスト法が採用されつつある。このフォトレジスト法は、基板上に感光性樹脂膜を形成した後、この感光性樹脂膜を選択的露光により硬化した後、未硬化部を現像工程により除去するものであり、特に精度の面ではスクリーン印刷法に比較して極めて優位にある。

【0006】かかるフォトレジスト法による感光性樹脂膜形成法に関しては、現在までにいくつかの提案がなされている。例えば特開昭51-15733号公報には、感光性樹脂を有機溶剤の溶液として、基板上に塗布した後、熱により溶剤を揮散させて感光性樹脂膜を形成する方法が開示されている。しかし、この方法では、部品の半田づけをしない小径のスルーホールにテンティングができないことや、パターン上の膜厚を十分に確保できないといった問題点があった。

【0007】このため、特開昭54-1018号公報に提案されているようなドライフィルムレジストを用い、特開昭52-52703号公報で提案されているような減圧下での加熱圧着を行なうことが好ましい方法と考えられていた。しかし、パターン形成段階でアルカリ性現像液で現像でき、かつ最終硬化物がソルダーレジストとしての必要性能、例えば密着性、表面硬度、耐熱性等を十分に満足させるものは未だ得られていなかった。

【0008】

3

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ現像液で現像可能で、かつ硬化被膜の各種性能が優れたソルダーレジスト用の架橋硬化樹脂を提供することにある。

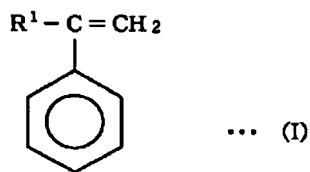
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、バインダー用熱可塑性重合体の共重成分としてスチレン型モノマーを特定量使用し、かつ架橋性単量体混合物中にN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドを使用した感光性樹脂組成物を用い、更に最終硬化後の段階で、鉛筆硬度が5H以上に硬化することにより、優れた性能の架橋硬化樹脂が得られることを見出した。

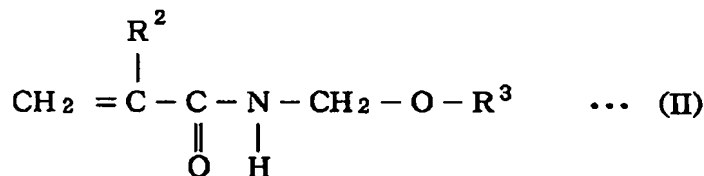
【0010】すなわち本発明は、(a) 3~15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の1種以上の化合物から成る第1重合性物質15~30重量%、一般式(I)

【0011】

【化3】



20



(式中、 R^2 は水素またはメチル基、 R^3 は1~8個の炭素原子を有するアルキル基を表わす) および(c) 光重合開始剤0.01~10重量部、を主成分としてなり、(a)~(c)成分の合計量が100重量部となるように配合されてなる感光性樹脂組成物を硬化して得られる鉛筆硬度が5H以上の架橋硬化樹脂である。

【0013】

【作用】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0014】本発明に使用する感光性樹脂組成物を構成するバインダー用熱可塑性重合体(a)中には、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄水溶液で現像できるよう、3~15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の1種以上を第1重合性物質として、15~30重量%の割合で共重合させることが必要である。

【0015】バインダー用熱可塑性重合体中の α 、 β -不飽和カルボキシル基含有体の量が15重量%未満のものでは、アルカリ現像液によって現像できないかまたは現像できても極めて長い現像時間が必要となる。一方、

4

(式中、 R^1 は水素、1~6個の炭素原子を有するアルキル基を表わす)で示される化合物およびその環置換誘導体より成る群から選ばれる1種以上の化合物から成る第2重合性物質2~25重量%、アルキル基が1~8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートより成る群から選ばれる1種以上の化合物から成る第3重合性物質10~40重量%、およびアルキル基が1~8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種以上の化合物から成る第4重合性物質30~65重量%、を共重合して成るバインダー用熱可塑性重合体40~70重量部、(b)一般式(II)で示される化合物を20~80重量%含有し、かつ平均して一分子中に1.3個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体混合物25~60重量部、

【0012】

【化4】

30重量%を超えるものでは、硬化後の架橋硬化樹脂の吸水率が大きくなり、高湿度条件下での電気絶縁性が大幅に低下する。

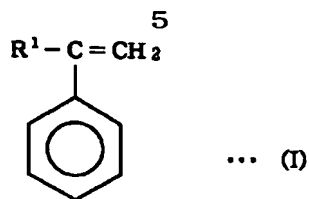
【0016】この第1重合性物質(カルボン酸型単量体)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、プロピオール酸、マレイン酸およびフマル酸などが挙げられ、これらの半エステル類または無水物も使用可能である。これらのうち最も好ましい化合物はアクリル酸およびメタクリル酸である。

【0017】本発明のバインダー用熱可塑性重合体(a)には、硬化後の架橋硬化樹脂に耐溶剤性および高湿度下での高い電気絶縁性を付与する目的で一般式(I)

【0018】

【化5】

50



(式中、 R^1 は水素、1～6個の炭素原子を有するアルキル基を表わす)で示される化合物およびその環置換誘導体より成る群から選ばれる1種以上の化合物から成る第2重合性物質が2～25重量%とも重合されている。

【0019】一般式(I)の化合物の共重合量が、2重量%未満のものでは、硬化後の架橋硬化樹脂の耐溶剤性や、高温度下での電気絶縁性が低下する。一方、共重合量が25重量%を超えるものでは、アルカリ現像液を用いた現像に必要な時間が大幅に長くなり、工業上使用できない範囲となる。

【0020】一般式(I)で示される化合物のベンゼン環の置換基としては、ニトロ基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン基、ヒドロキシル基およびハロゲン等が挙げられ、置換基の数は5個までのいずれであってもよい。好ましい置換基は、メチル基、 t -ブチル基等の単一のアルキル基であり、一般式(I)で示される化合物として最も好ましいのはスチレンである。

【0021】バインダー用熱可塑性重合体(a)中に含有される第3重合性物質は、炭素原子数が1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート of の少なくとも一種である。

【0022】これらの第3重合性物質(アクリレート型成分)は、本発明に使用する感光性樹脂組成物に適度な柔軟性を付与するため、バインダー用熱可塑性重合体に10～40重量%、好ましくは15～35重量%の範囲となるように共重合させることが必要である。アクリレート型成分の含有量が10重量%未満のものでは十分に柔軟性のあるドライフィルムレジストが得られず、基材への密着性、基材表面の凹凸へのドライフィルムレジストの埋まり込み性が低下する。一方、第3重合性物質の共重合量が40重量%を超えたものでは逆にレジストが柔らかすぎて、得られるドライフィルムレジストをロールに巻いて保存する際にレジスト樹脂が支持フィルムの間から経時的ににじみ出るいわゆるコールドフロー現象の原因となり、また、硬化後の架橋硬化樹脂の耐溶剤性の低下を引き起こす。

【0023】これらの化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 iso -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 sec -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリ

レート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートである。

【0024】バインダー用熱可塑性重合体(a)を構成する第4重合性物質は、アクリレート型成分(第3重合性物質)と相まってバインダー用熱可塑性重合体に適度なTg(ガラス転移温度)を与えるために共重合されるものであり、炭素原子数1～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート of の少なくとも一種である。

【0025】これらの第4重合性物質(メタアクリレート型成分)は、バインダー用熱可塑性重合体中30～65重量%、好ましくは35～65重量%の範囲となるように共重合させることが必要である。

【0026】これらの化合物の例としては、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 iso -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 sec -ブチルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物はメチルメタクリレートである。

【0027】バインダー用熱可塑性重合体(a)は、重量平均分子量が50,000～200,000 of の範囲のものが好ましい。重量平均分子量が50,000未満のものは、ドライフィルムレジストとした際にコールドフロー現象を起しやすく、また、重量平均分子量が200,000を超えるものでは未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が不足し、その現像性が劣り、現像時間が極めて長くなりすぎ、解像度の低下、および回路パターンの生産性の低下を引き起こしがちである。

【0028】本発明において使用するバインダー用熱可塑性重合体(a)は、感光性樹脂組成物100重量部中に40～70重量部を含有される。バインダー用熱可塑性重合体の含有量が40重量部未満の感光性樹脂組成物では、得られるドライフィルムレジストの感光層のフィルム形成性が損われ十分な膜強度が得られずコールドフローが発生しやすく、耐熱密着性も低い。一方、熱可塑性重合体の含有量が70重量部を超えたものは耐溶剤性が低下する。

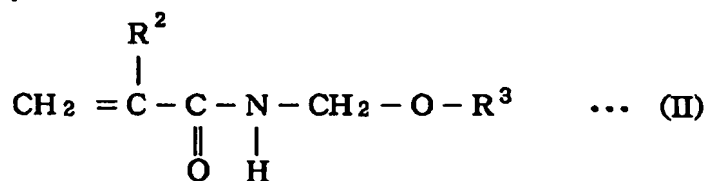
【0029】本発明に使用する感光性樹脂組成物は、(b)成分として架橋性単量体混合物を含有しているが、架橋性単量体混合物のうち、20～80重量%は、下記一般式(II)

【0030】

【化6】

7

8



(式中、 R^2 は水素またはメチル基、 R^3 は1～8個の炭素原子を有するアルキル基を表わす)で表わされるN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドで構成されていることが必要である。

【0031】このN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドを、スチレン型モノマー(第2重合性物質)を含有するバインダー用熱可塑性重合体と併用した場合、従来の知見では予期できなかったような高度な耐熱密着性および高温高湿度下の高度な電気絶縁性を有するソルダーレジスト用硬化物が得られる。

【0032】N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド型単量体の含有量が20重量%未満の場合には、上記の効果を充分に与えることができなくなり、一方、80重量%を超える場合には、硬化後の耐溶剤性が低下する。

【0033】一般式(II)で示されるN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドの例としては、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシ(メタ)アクリルアミド、N-n-プロポキシ(メタ)アクリルアミド、N-i-プロポキシ(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシ(メタ)アクリルアミド、N-i-ブトキシ(メタ)アクリルアミド、N-t-ブトキシ(メタ)アクリルアミド、N-n-ヘキシルオキシ(メタ)アクリルアミド、N-2-エチルヘキシルオキシ(メタ)アクリルアミド等があげられる。

【0034】架橋硬化樹脂に耐溶剤性を確保するためには、架橋性単量体混合物は、平均して一分子中に1.3個以上のエチレン性不飽和基を有することが必要である。このため、一般式(II)で示されるN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドとともに併用される架橋性単量体としては、一分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体を使用することが必要である。

【0035】一分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体としては、例えばポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル]プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、

グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリス[エトキシ(メタ)アクリレート]、トリメチロールプロパントリス[プロピレンオキシ(メタ)アクリレート]、トリメチロールプロパントリス[ポリエトキシ(メタ)アクリレート]、トリメチロールプロパントリス[ポリプロピレンオキシ(メタ)アクリレート]、イソシアヌル酸トリエチロールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリエチロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、エポキシ(メタ)アクリレート類およびウレタン(メタ)アクリレート類などが挙げられ、これらは1種あるいは混合して使用することができる。

【0036】また、架橋性単量体混合物中のエチレン性不飽和基量を、平均して一分子中に1.3個以上に保つ範囲内において、一分子に1個のエチレン性不飽和基を有する単量体を使用してもよい。このような単量体の例としては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエトキシ(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシトリエトキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0037】本発明において使用する架橋性単量体混合物(b)は、本発明に使用する感光性樹脂組成物100重量部中に25～60重量部、好ましくは25～45重量部含有される。架橋性単量体混合物の含有量が25重量部未満のものは感光性樹脂組成物が光によって十分に硬化せず耐溶剤性が低下し、一方、架橋性単量体混合物の含有量が60重量部を超えて多いものをドライフィルムレジストとした場合は、コールドフローが発生しやすくなり、耐溶剤性も低下する。

【0038】本発明に使用する感光性樹脂組成物を光重合させるための光重合開始剤(c)としては、ベンゾフ

10

20

30

40

50

エノン、ミヒラズケトン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、*t*-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルケタール類等公知のものをを用いることができ、これらは1種以上を併用できる。

【0039】本発明において使用する光重合開始剤は、感光性樹脂組成物100重量部中に0.1~10重量部含有される。0.1重量部未満の場合には十分に光硬化せず、一方10重量部を超える場合には熱的に不安定になる。

【0040】本発明に使用する感光性樹脂組成物には、金属表面への密着力をより一層向上させるためにテトラゾールまたはその誘導体を含むのが好ましい。テトラゾールまたはその誘導体は、少量の添加で金属面への密着性を向上させることができ、その例としては1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール等が挙げられ、これらは1

種以上を併用できる。

【0041】テトラゾールまたはその誘導体の使用量は、バインダー樹脂、架橋性単量体混合物および光重合開始剤の合計100重量部に対し0.005~5重量部の範囲であることが好ましい。0.005重量部未満では金属表面への密着力の向上が明確には認められず、一方、5重量部を超えると溶解に長時間を要し、また感光性樹脂組成物の感度も低下する。

【0042】また、上記テトラゾール類以外の化合物例えばベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール等も密着促進剤として使用可能である。

【0043】本発明に使用する感光性樹脂組成物は、必要に応じて熱重合禁止剤、染料、可塑剤および充填剤のような成分を添加することもできる。

【0044】本発明の目的とする架橋硬化樹脂を得るためには、前記特定の感光性樹脂組成物を使用し、さらに最終硬化後の段階で鉛筆硬度5H以上の性能を与えるように硬化を充分に進めることが必要である。すなわち、鉛筆硬度5H以上となるまで、硬化を進行させて初めて

溶剤レジストとして必要とされる基材への密着性、半田耐熱性、耐溶剤性が確保できる。一方、鉛筆硬度5H以下での硬化状態では、前記感光性樹脂組成物を使用しても溶剤レジストとして要求される各種性能を満足させることはできない。

【0045】鉛筆硬度が5H以上となるように硬化を充分に進めるための方法としては、従来、塗料等の分野で、公知である各種の方法を用いることができる。使用できる方法の例としては、紫外線照射、電子線照射、加熱処理等があげられる。これらを単独であるいは二種以

上を組合せて実施することができるが、工業上容易に実施でき最も効果の上がる方法は、紫外線照射と加熱処理との組合せである。

【0046】紫外線照射は、エチレン性不飽和基の付加反応を充分に進めるのに効果があり、例えば高圧水銀灯を用いて実施できる。なお、この時の紫外線照射エネルギーとしては、 $0.5 \text{ J/cm}^2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ の範囲で、使用することが好ましいが、紫外線照射により基材および溶剤レジストの温度が過度に上昇する場合には、数回に分割して照射することが好ましい。

【0047】一方、加熱は、重合収縮によるひずみの緩和などに効果がある。加熱方法としては例えば遠赤外線加熱や加熱炉等が使用できるが、加熱炉を用いる場合には、 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で、2時間以下の範囲で実施することが好ましい。

【0048】本発明に使用する感光性樹脂組成物を用いて、溶剤レジスト用架橋硬化樹脂を形成するには、まず基体上に感光性樹脂組成物からなる感光層を形成する。感光層の形成方法としては、上述したように感光性樹脂組成物の有機溶剤溶液として塗布した後に溶剤を揮散させる方法、および感光性樹脂組成物を2枚のフィルムの間にはさんだドライフィルムレジストとし、一方のフィルムを剥離した後、熱的に圧着させる方法の2種があるが、ドライフィルムレジストを用いる方法が工業的にはより好ましい。また、ドライフィルムレジストの熱圧着の際、配線パターンによる凹凸のある面への追従性をより向上させるため、減圧条件下での熱圧着を行なうことがより好ましい。

【0049】次に、パターンを形成させるための感光層の露光を行なう。露光の方法としては、既に公知である各種の方法を用いることができるが、例えば紫外線露光法、可視光露光法、レーザー露光法等を用いることができ、また、露光を選択的に行なう方法としては、フォトマスクを使用する方法やダイレクトイメージング法等を用いる。

【0050】次にアルカリ現像液を用いた未硬化部分(未露光部分)の除去を行なう。アルカリ現像液としては、例えば炭酸ナトリウム水溶液、リン酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液を用いることができ、これらの水溶液に少量の消泡剤や界面活性剤を添加することも可能である。また、除去方法としては、最も一般的にはスプレー法が使用されるが、その一部を浸漬法で代替させることも可能である。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

合成例

【バインダー用熱可塑性重合体の合成】窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えた1000mlの4つ口フラスコに、窒素雰囲気下でイソプロピルアル

10

20

30

40

50

11

コール100ml、メチルエチルケトン100gおよび表1に記載した単量体の混合物200gを添加し、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。次いでアソビスイソブチロニトリル1.0gを10gのイソプロピルアルコールに溶解して添加し、4時間重合した。次いで1.0gのアソビスイソブチロニトリルを10gのイソプロピルアルコールに溶解したものを30分おきに5回に分けて添加した後、フラスコ内温を溶剤の沸点まで上昇させ、その温度で2時間重合させた。重合終了後、イ

12

ソプロピルアルコール100gを添加して重合反応物をフラスコより取り出し、バインダー用熱可塑性重合体溶液を調製した。なお、各組成における単量体混合物の重合率はいずれも99.5%以上であった。また、バインダー用熱可塑性重合体溶液中の固型分量はいずれも38.7%であった。

【0052】

【表1】

表 1

組 成	品 番	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10
メタクリル酸		18	22	24	28	13	35	24	24	24	24
スチレン		4	23	10	10	10	10	0	30	10	10
メチルアクリレート		35		20		20	20	20	20	7	45
n-ブチルアクリレート			13								
2-エチルヘキシルアクリレート					18						
メチルメタクリレート		43	42	46	44	57	35	56	26	59	21

(数値は重量%)

【アルカリ現像性ドライフィルムレジストの作製】表2に記載したようにバインダー用熱可塑性重合体溶液、架橋性単量体混合物、光重合開始剤およびその他の成分を添加し、十分に攪拌し、感光性樹脂組成物の均一溶液を作製した。得られた組成物を8時間減圧下静置して消泡した後、厚み25μmのポリエステル上に乾燥後の厚みが75μmとなるように塗工し、トンネル型乾燥炉(40℃×3m、60℃×3m、90℃×3m)の中を1m/minの速度で通して溶剤を揮散させ、さらにその上に

30μmのポリエチレンフィルムを重ねた後、両端をスリットし、幅300mm、長さ100mをロールに巻き取り、ドライフィルムレジストを作製した。

【0053】なお、DFR-(a)～DFR-(g)は本発明に使用される範囲にある感光性樹脂組成物であり、DFR-(h)～DFR-(r)は本発明の範囲からはずれた感光性樹脂組成物である。

【0054】

【表2】

表 2

DFR 品 番		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r
バインダー用 熱可塑性重合体	品 番	P1	P2	P3	P3	P4	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P4	P4	P4	P4	P4
	重 量 部	42	45	55	65	55	55	55	55	55	55	55	55	55	35	75	55	55	55
架 橋 性 単 量 体	N-n-ブトキシメチルアクリルアミド	12	14			12		12	12	12	12	12	12	12	17	6		31	19
	N-n-ブトキシメチルメタクリルアミド			19															
	N-n-エトキシメチルアクリルアミド						19												
	N-n-メトキシメチルアクリルアミド				16														
	アクリロイルオキシビバリル アクリロイルオキシビバレート	41																	19
開 始 剤	トリメチロールプロパントリス (エトキシアクリレート)		34			26		26	26	26	26	26	26	26		12	38	7	
	トリメチロールプロパントリアクリレート			19	8		19								41				
	ペンタエリスリトールトリアクリレート				4														
そ の 他	ベンゾフェノン	4.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	ミヒラズケトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	塩素化銅フタロシアニン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ハイドロキノノンモノメチルエーテル	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	5-アミノ-1H-テトラゾール						0.2	0.5											

(数値は重量部を示す)
(バインダー用熱可塑性重合体は溶液として使用するが、表中の数値は固形分の重量部を示す)

実施例1～9および比較例1～13

前項の方法で作製したアルカリ現像性ドライフィルムレジストを用いて下記の方法にて、架橋性硬化樹脂を形成し、その性能について評価を行なった。

【0055】使用したDFR、後硬化方法、鉛筆硬度及び性能評価結果を表3に示した。

【0056】

【表3】

表 3

実施例 NO	突 施 例									比 較 例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
使用したDFR	a	b	c	d	e	e	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	e	e
後硬化方法	(f)	(f)	(f)	(f)	(f)	(g)	(h)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(=)	(*)
鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	5H	6H	6H	6H	5H	5H	6H	6H	4H	6H	5H	6H	4H	5H	2H	2H
コートフロー性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○
埋まり込み性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	○	○	○	×	×
半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	○	×	○	×	○	○	×	×
半田処理密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	○	×	○	×	○	○	×	×
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	○	×	○	×	×	×	×
高温条件下の電気絶縁性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	○	×	×	×	○	×	×
現像必要時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	○	○	×	×	○	○	○	○

〔テスト用プリント配線基板〕 ソルダーレジストとしての性能評価用として、下記のプリント配線基板を用いた。

【0057】

- ・銅スルーホール両面基板
- ・基材1. 6mmガラスエポキシ
- ・銅パターンの高さ、55 μ m

・配線密度、ピン間2本通し

・5cm×5cm以上の銅ベタ部分のあるもの。

〔架橋硬化樹脂の形成方法〕

〔ラミネート〕 真空ラミネータHLM-V570（日立コンデンサー（株）製）を用い、上記のプリント配線基板上にドライフィルムレジストを下記のラミネート条件下でラミネートした。

【0058】

基板余熱ローラー温度	120℃
ヒートシュー温度	100℃
ラミネート圧力（シリンダー圧）	5 kgf / cm ²
真空チャンバー内の圧力	100 mmHg
ラミネート速度	0.8 m/min

【露光】ドライフィルムレジストをラミネートした基板の両面にソルダーレジスト用フォトマスクを重ね、D F R用露光機H T E-106（（株）ハイテック製）を用い、25段ステップタブレット（三菱レイヨン（株）製）で、15段残りとなるように露光した。

【現像】露光後の基板から、支持フィルムを剥離し、コンペア式現像機にて、30℃、1%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行なった。この際の未露光部分が完全に現像除去できる時間を「最少現像時間」として表2に示した。

【0059】なお、その後の処理および評価は最少現像時間の1.5倍の時間現像したものをを用いた。

【水洗・乾燥】現像後の基板に室温で、市水を1分間スプレーした後、エアナイフで基板上の水を除去しさらに70℃で5分間乾燥した。

【後硬化】下記（イ）～（ホ）のいずれかの方法により、後硬化を行なった。

（イ）高圧水銀ランプによる紫外線照射、1 J / cm² × 3回の後、150℃1時間の熱処理。

（ロ）高圧水銀ランプによる紫外線照射、1回当たり1.5 J / cm² で4回実施。

（ハ）160℃1.3時間の熱処理。

（ニ）高圧水銀ランプによる紫外線照射、0.35 J / cm² 1回。

（ホ）紫外線照射および熱処理なし。

【評価方法】

【鉛筆硬度の測定】J I S K 5400の6.14に記載の方法に従い、鉛筆硬度を測定した。

【0060】【コールドフロー性】幅300mm、長さ1000mのロールに巻き取ったドライフィルムレジストを、23℃、60%RHの暗所に5日間放置した後端面からの樹脂のにじみ出し（コールドフロー）の有無を目視で調べた。

【0061】

○…コールドフローなし

×…コールドフローあり

【うまり込み性】架橋硬化樹脂形成後の基板を実体顕微鏡にて観察し、架橋硬化樹脂と基板との間の空気だまりの有無を調べた。

【0062】

○…空気だまりなし

×…空気だまりあり

【密着性】銅上に形成されたソルダーレジストにカッターナイフにて2mmのごばん目100個（10×10）をつくり、テープの一端を基板面に直角に保ち、瞬間的に引き離した後、銅上に残留したソルダーレジスト面積を調べた。

【0063】

◎…95%以上残留

○…90%以上、95%未満残留

×…残留90%未満

10 【半田耐熱性】260℃の共晶点半田中にソルダーレジストを形成させた基板を10秒間浸漬し、ソルダーレジストの「ふくれ」「はがれ」の有無を調べた。

【0064】

○…ふくれ・はがれ なし

×…ふくれ・はがれ あり

【半田処理後の密着性】上記のように半田処理した後の基板について密着性を同様の方法にて調べた。

【0065】

◎…95%以上残留

20 ○…90%以上95%未満残留

×…残留90%未満

【耐溶剤性】ソルダーレジストを形成した基板を室温にて塩化メチレン中に浸漬し、ソルダーレジストの「ふくれ」「はがれ」の有無を調べた。

【0066】

◎…10分浸漬 ふくれ・はがれ なし

○…5分浸漬 ふくれ・はがれ なし

×…5分浸漬 ふくれ・はがれ あり

30 【高湿度条件下の電気絶縁性】I P C-S M 840 A 記載の、I P C-B-25 多目的用テストパターンにソルダーレジストを形成させた後、くし型パターンBに配線を行なってClass 3の条件下7日間100V直流を通じた後、電気絶縁計にて印加電圧500VDCにて1分後の絶縁抵抗値の測定を行なった。

【0067】Class 3条件

8時間サイクル全期間湿度90%以上

1時間45分かけて25℃から65℃に昇温

4時間30分、65℃で一定

1時間45分かけて、65℃から25℃に降温

40 ◎… $5 \times 10^9 \Omega$ 以上

○… $5 \times 10^8 \sim 5 \times 10^9 \Omega$

×… $5 \times 10^8 \Omega$ 未満

【現像必要時間】前記アルカリ現像液による現像工程において、必要とされる秒数から求めた。

【0068】

◎…90秒未満

○…90秒～120秒

×…120秒以上

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 L 21/027

H 0 5 K 3/28

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 6736-4E